







ORGANICALLY MODIFIED SILIC ACID POLYCONDENSATES, PRODUCTION AND USE THEREOF

Patent number: WO0104186
Publication date: 2001-01-18
Inventor: ROSCHER CHRISTOF (DE); BUESTRICH RALF (DE)
Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); ROSCHER CHRISTOF (DE); BUESTRICH RALF (DE)
Classification:
- **International:** C08G77/06; C08G77/14
- **European:** C09D4/00
Application number: WO2000DE01833 20000531
Priority number(s): DE19991032629 19990713

Also published as:

 EP1196478 (A1)
 DE19932629 (A1)
 CA2378756 (A1)
 EP1196478 (B1)

Cited documents:

 EP0812894
 DE19613650

Report a data error here

Abstract of WO0104186

The invention relates to organically modified, stable in storage, UV hardenable, NIR permeable, silic acid polycondensates which can be photo-structured in layers having a thickness of 1-150 μm . The invention also relates to the production and use thereof as negative resists. The inventive polycondensates can be obtained by condensing organically modified silanediols of formula (I) with organically modified silanes of formula (II), whereby $\text{Ar}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ is formula (I) and $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ is formula (II). The radicals are identical or different and have the following meaning: Ar = a radical with 6-20 carbon atoms and at least one aromatic group, R = an organic radical with 2-15 carbon atoms and at least one epoxy group and/or at least one C=C double-bond, R' = methyl or ethyl. Condensation occurs without the addition of water. The molar ratio of (I) and (II) is 1:1. Up to 90 mol % of the compound of formula (II) can be replaced by condensable compounds of the following: boron, aluminium, silicon, germanium, titanium and zircon.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04186 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/06, (72) Erfinder; und
77/14 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSCHER, Christof
[DE/DE]; Wagnerstrasse 15, D-97080 Würzburg (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01833 BUESTRICH, Ralf [DE/DE]; Innerer Graben 31-33,
D-97080 Würzburg (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2000 (31.05.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.
(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch NL, PT, SE).
(30) Angaben zur Priorität:
199 32 629.0 13. Juli 1999 (13.07.1999) DE Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
D-80636 München (DE).
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANICALLY MODIFIED SILIC ACID POLYCONDENSATES, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ORGANISCH MODIFIZIERTE KIESELSÄUREPOLYKONDENSATE, DEREN HERSTELLUNG UND DE-
REN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to organically modified, stable in storage, UV hardenable, NIR permeable, silic acid polycondensates which can be photo-structured in layers having a thickness of 1-150 µm. The invention also relates to the production and use thereof as negative resists. The inventive polycondensates can be obtained by condensing organically modified silanediols of formula (I) with organically modified silanes of formula (II), whereby $\text{Ar}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ is formula (I) and $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ is formula (II). The radicals are identical or different and have the following meaning: Ar = a radical with 6-20 carbon atoms and at least one aromatic group, R = an organic radical with 2-15 carbon atoms and at least one epoxy group and/or at least one C=C double-bond, R' = methyl or ethyl. Condensation occurs without the addition of water. The molar ratio of (I) and (II) is 1:1. Up to 90 mol % of the compound of formula (II) can be replaced by condensable compounds of the following: boron, aluminium, silicon, germanium, titanium and zircon.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft organisch modifizierte, lagerstabile, UV-härtbare, NIR-durchlässige und in Schicht-
dicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbare Kieselsäurepolykondensate, deren Herstellung und deren Verwendung als Negativresists.
Die erfindungsgemäßen Polykondensate sind erhältlich durch Kondensation von organisch modifizierten Silandiolen der Formel (I)
mit organisch modifizierten Silanen der Formel (II): $\text{Ar}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (I), $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (II). Die Reste sind gleich oder verschieden und
haben folgende Bedeutung: Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe, R
= ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer
C=C-Doppelbindung, R' = Methyl oder Ethyl. Die Kondensation wird ohne Wasserzugabe durchgeführt. Das molare Verhältnis der
Verbindungen (I) und (II) beträgt 1:1. Bis zu 90 Mol-% der Verbindung der Formel (II) können durch co-kondensierbare Verbindun-
gen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums ersetzt sein.

WO 01/04186 A1

5

ORGANISCH MODIFIZIERTE KIESELSAEUREPOLYKONDENSATE, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

10

Die Erfindung betrifft organisch modifizierte, lagerstabile, UV-härtbare, NIR-durchlässige und in Schichtdicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbare Kieselsäurepolykondensate, deren Herstellung und deren Verwendung.

- 15 Organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate finden eine breite Anwendung, z.B. als Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate oder bei der Herstellung von Formkörpern. Gegenüber rein organischen Polymeren zeigen organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften, wie z.B. höhere Temperaturbeständigkeit und Temperaturform-
20 beständigkeit, bessere Haftung etc..

- Organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate nach dem Stand der Technik werden über wässrige Sol-Gel-Synthesen, d.h. über hydrolytische Kondensationsreaktionen erhalten, und sie weisen deshalb Si-OH-Gruppen auf. Nachteil dieser
25 Si-OH-Gruppen enthaltenden, organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensate ist die schlechte Reproduzierbarkeit ihrer Synthese und die mangelhafte Lagerstabilität. Die im System enthaltenen Si-OH-Gruppen reagieren schleichend unter Selbstkondensation, was zu einem Viskositätsanstieg des Systems führt.

- 30 Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist der große Schwund und die Rissbildung bei der Applikation. Si-OH-Gruppen enthaltende Systeme setzen bei der thermi-

schen Härtung unter Schrumpfung Wasser und Alkohol frei. Die Schrumpfung bzw. der Austritt flüchtiger Komponenten führt insbesondere bei höheren Schichtdicken zur Rissbildung.

- 5 Diese anorganische Nachkondensation ist insbesondere bei strukturierbaren Materialien sehr nachteilig. Vor der Strukturgebung durch organische Polymerisation sollte die anorganische Oligomer-Bildung bereits abgeschlossen sein, denn nach der organischen Polymerisation ist die Beweglichkeit der Si-OH-Gruppen eingeschränkt. Ist die anorganische Oligomer-Bildung nicht abgeschlossen, verbleiben
10 SiOH-Gruppen im System und führen zu einer erhöhten Wasseraufnahme.

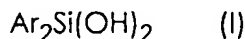
Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist deren hohe Absorption durch die Si-OH-Gruppen im NIR-Bereich, insbesondere bei der für die optische Datenverarbeitung so wichtigen Wellenlänge von 1550 nm.

15

- Aufgabe dieser Erfindung ist es deshalb, Materialien für Beschichtungen und für die Herstellung von Formkörpern bereit zu stellen, die lagerstabil, UV-härtbar, NIR-durchlässig und auch in hohen Schichtdicken fotostrukturierbar sind. Diese Materialien sollen auf den verschiedensten Substraten haften und sie sollen mit
20 üblichen Methoden appliziert werden können.

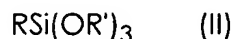
Gelöst wird diese Aufgabe durch organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate, die durch Kondensation von einem oder mehreren organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I

25



mit einem oder mehreren organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II,

30



erhältlich sind. An Stelle der monomeren Verbindungen der allgemeinen Formel I können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate auch

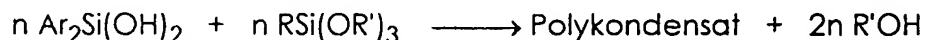
davon abgeleitete Vorkondensate oder Mischungen aus Monomeren und Vorkondensaten eingesetzt werden. Das molare Verhältnis der Verbindungen I und II, bezogen auf die Monomeren, beträgt 1 : 1.

- 5 Bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II können durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums ersetzt sein. Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II durch diese co-kondensierbaren Verbindungen ersetzt, so ändert sich selbstverständlich das molare Verhältnis der
- 10 Verbindungen I und II. Beim Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch co-kondensierbare Verbindungen ist darauf zu achten, dass die Menge der kondensierbaren Gruppen der Verbindung II durch eine äquivalente Menge an co-kondensierbaren Gruppen ersetzt wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel II nur zwei der drei Alkoxy-Gruppen zur
- 15 Kondensation befähigt sind.

Die Reste der allgemeinen Formeln I und II sind gleich oder verschieden und haben folgende Bedeutung:

- Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe,
- 20 R = ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer C=C-Doppelbindung
- R' = Methyl oder Ethyl.

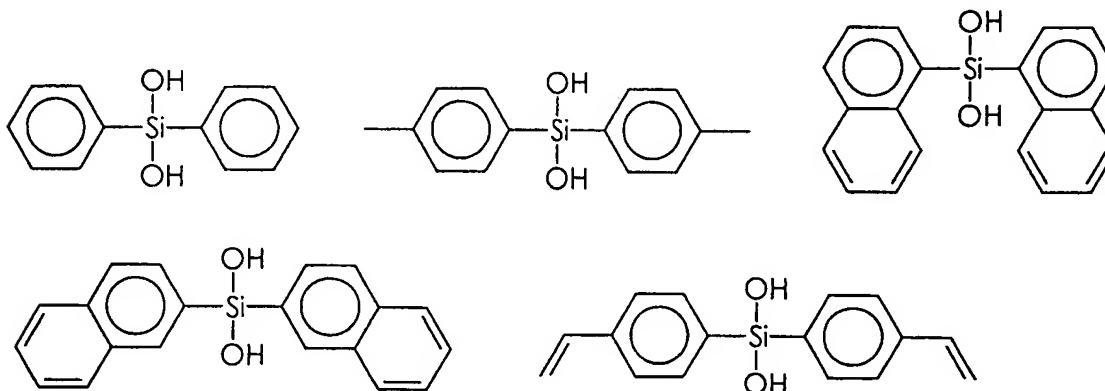
- 25 Silane der allgemeinen Formel II sind über die Reste OR' mit Silandiolen der allgemeinen Formel I, unter Abspaltung von Methanol bzw. Ethanol, kondensierbar. Im Zuge der Kondensation wird ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Brücken aufgebaut. Die freien Valenzen der Silicium-Atome sind mit Ar-, R- und R'O-Resten
- 30 abgesättigt. Das allgemeine Reaktionsschema der Kondensation sieht wie folgt aus:



- Silane der allgemeinen Formel II sind außerdem über die Epoxy-Gruppen bzw.
- 35 über die C=C-Doppelbindungen der Reste R polymerisierbar. Über die Polymerisa-

tion der Reste R wird ein organisches Netzwerk aufgebaut.

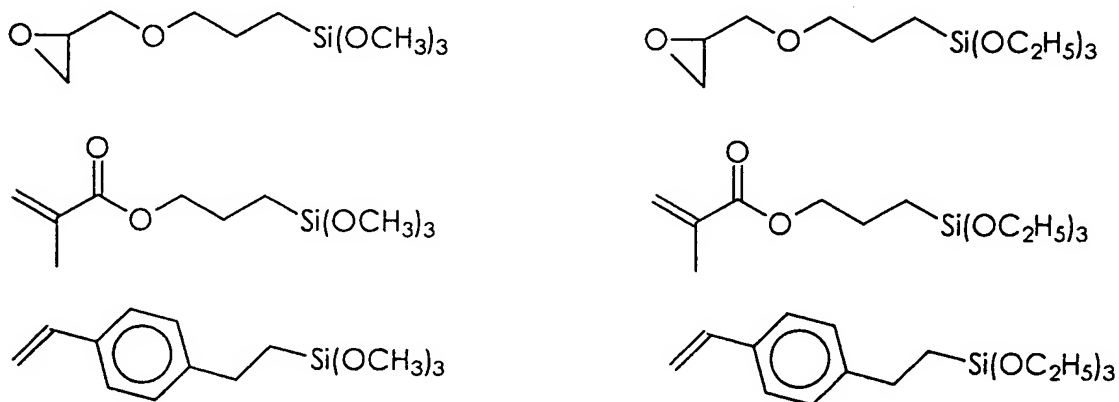
- In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate bedeutet der Rest Ar der allgemeinen Formel I einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest. Besonders bevorzugt ist es, wenn Ar Phenyl, Toly, Styryl oder Naphthyl bedeutet. Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel sind

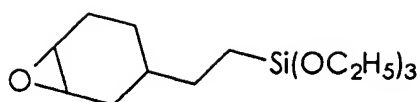
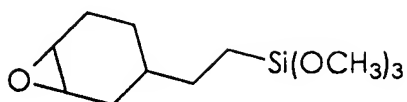


10

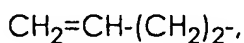
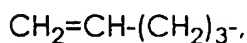
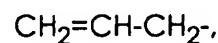
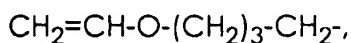
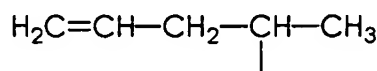
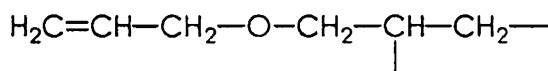
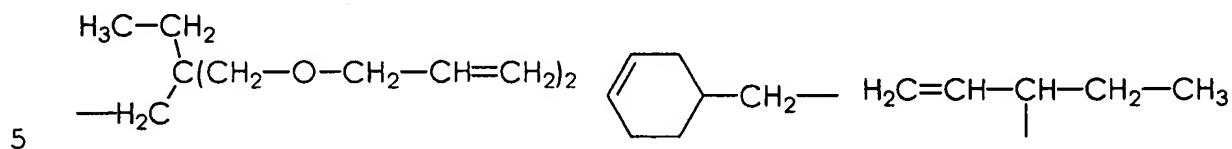
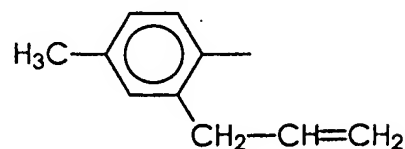
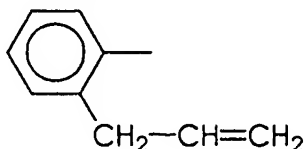
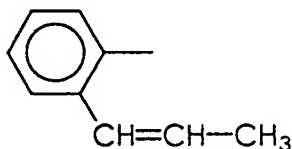
Verbindungen der allgemeinen Formel I sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z.B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (Walter Noll, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1986) beschrieben sind.

- 15 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel II

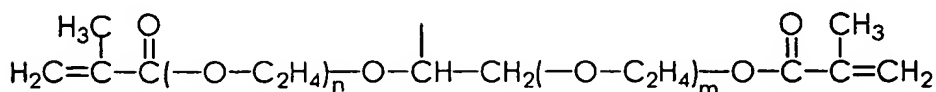
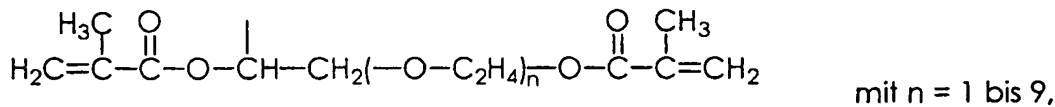
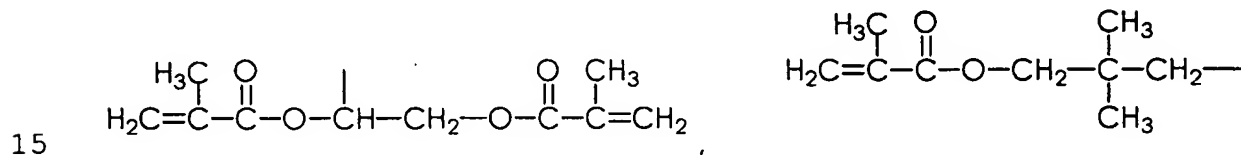
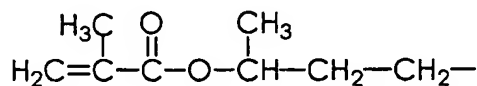
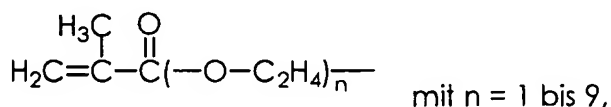




Weitere konkrete Ausgestaltungen der Reste R sehen z.B. wie folgt aus:

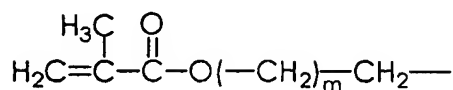


- 10 In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polykondensate enthält der Rest R in Verbindungen der allgemeinen Formel II eine oder mehrere Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Ausgestaltungen derartiger Reste R

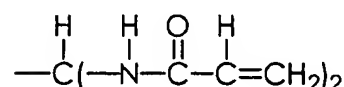
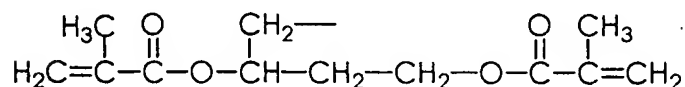
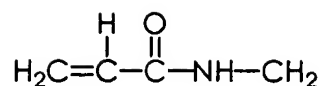
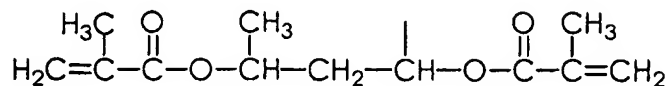


- 6 -

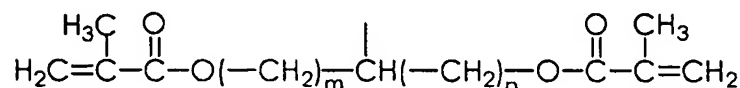
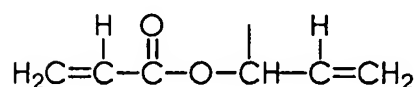
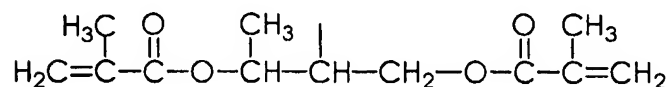
mit m und n = 1 bis 6 und m + n = 2 bis 8,



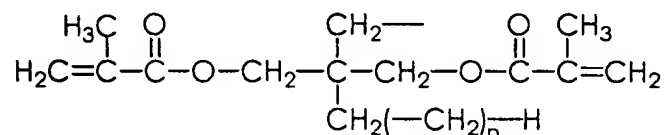
mit m = 1 bis 11,



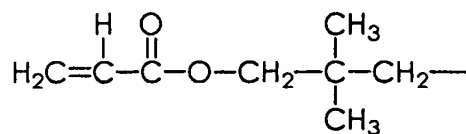
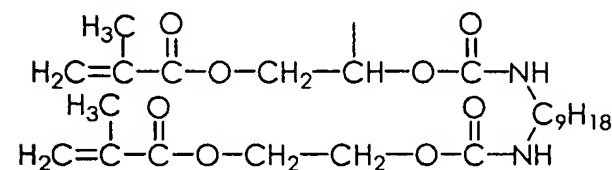
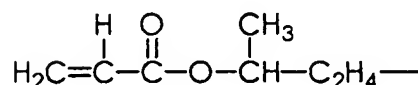
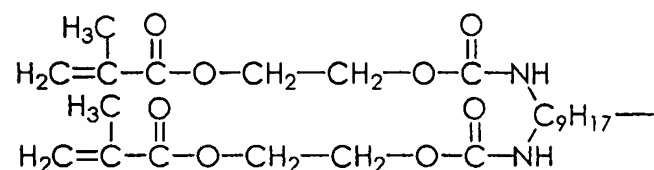
5



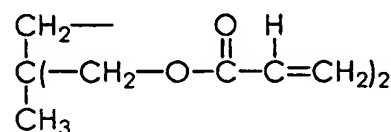
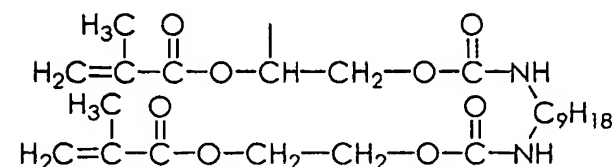
mit n, m und m+n = 0 bis 11,



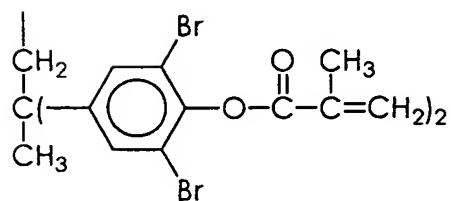
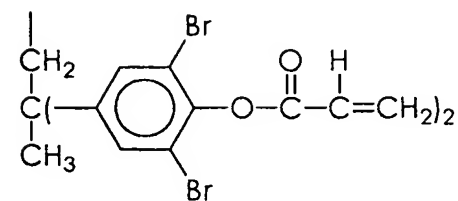
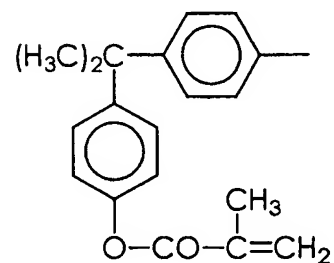
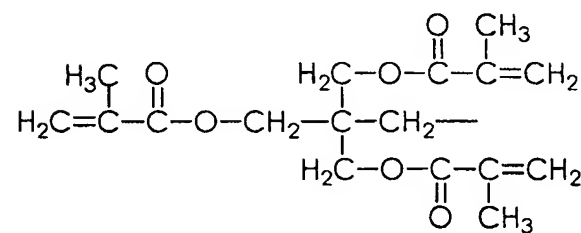
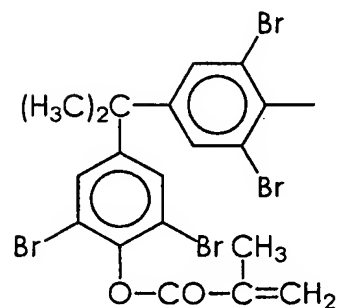
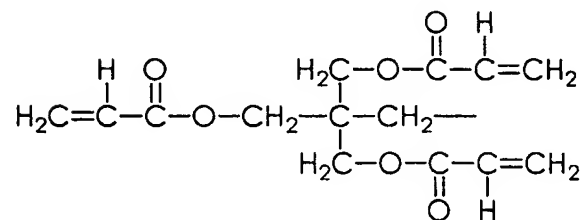
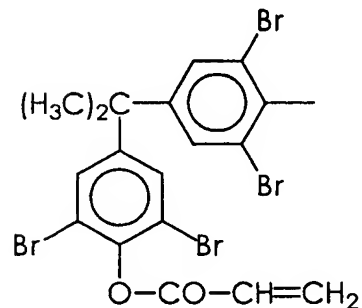
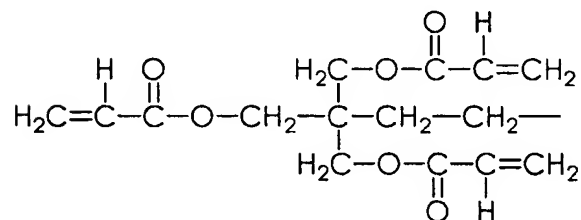
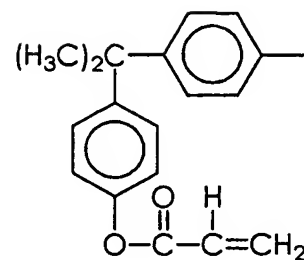
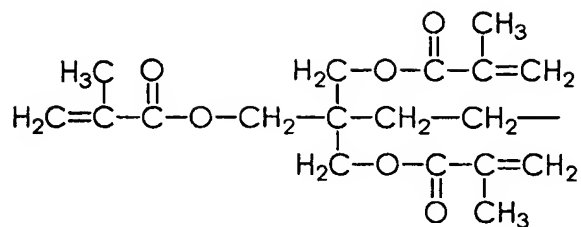
mit n = 0 und 1,



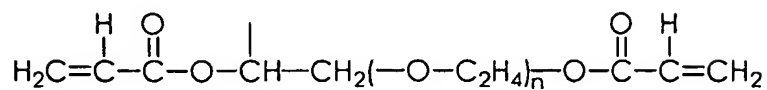
10



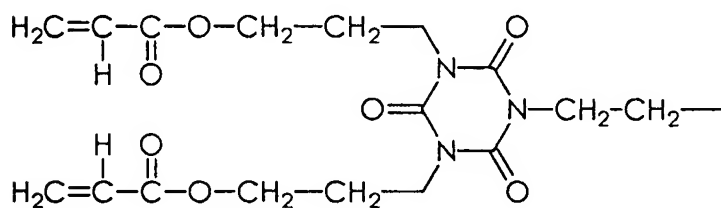
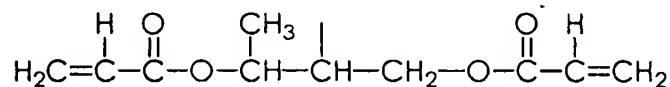
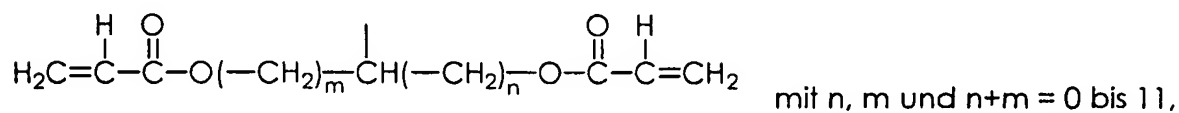
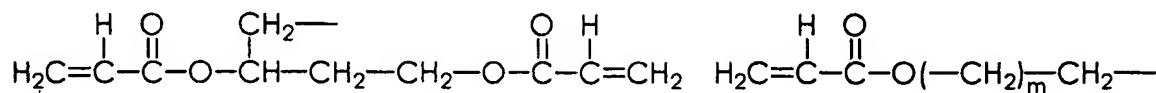
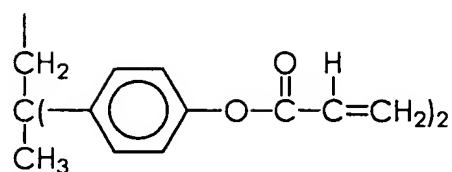
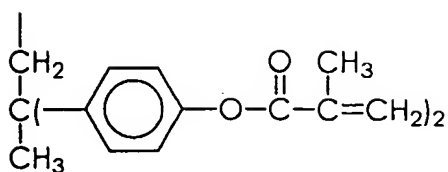
- 7 -



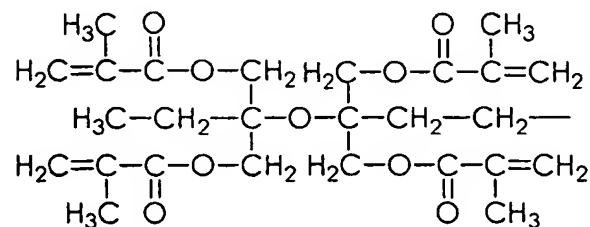
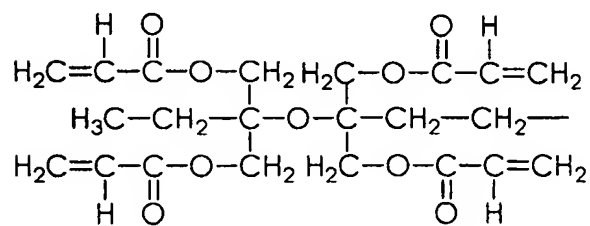
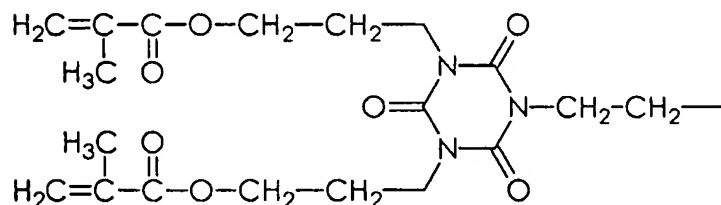
5

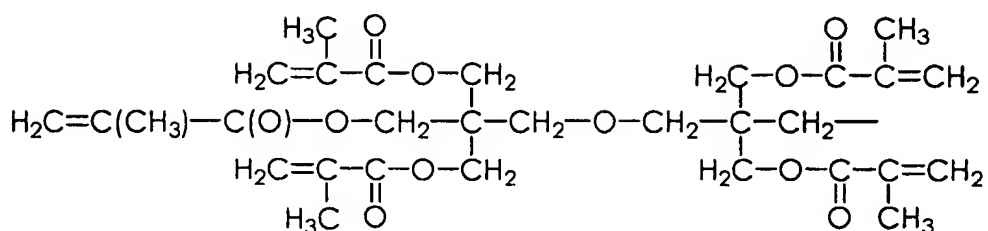


mit n = 0 bis 9,



5





- Verbindungen der allgemeinen Formel II sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z.B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (Walter Noll, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1986) beschrieben sind.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes und zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I und II kondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren und bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C, bevorzugt zwischen 50 und 100 °C, bzw. dem Siedepunkt der am niedrigsten siedenden Komponente. Besonders bevorzugt erfolgt die Kondensation bei der Siedetemperatur des Methanols. Nach der Kondensation werden die flüchtigen Bestandteile durch übliche Methoden, z.B. durch Erwärmen und/oder Unterdruck, entfernt.

15

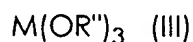
Zur Einleitung bzw. Beschleunigung der Kondensation können Lewis- oder Brönstedt-Basen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Amine, wie z.B. N-Methylimidazol oder Benzyl dimethylamin. In bevorzugten Ausführungsformen wird als Base Triethylamin, Ammoniumfluorid oder eines oder mehrere Erdalkalihydroxid verwendet. Besonders bevorzugt wird als Erdalkalihydroxid Bariumhydroxid eingesetzt. Werden im Reaktionsmedium unlösliche Basen eingesetzt, wie z.B. Erdalkalihydroxide, so empfiehlt es sich, diese nach beendeter Kondensation aus der resultierenden Mischung abzutrennen, z.B. durch Filtration. Ferner können für die Kondensation, an Stelle der vorgenannten Basen, chelatisierte oder nicht-chelatisierte Aluminium- oder Zirkoniumalkoxide verwendet werden.

25

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensate können bis zu 90 Mol-%

der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums ersetzt werden.

- 5 In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind Verbindungen der allgemeinen Formel II durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen der allgemeinen Formel III ersetzt.



10

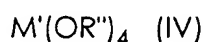
Die Reste R'' sind gleich oder verschieden, M bedeutet Bor oder Aluminium und R'' stellt einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen dar. In der allgemeinen Formel III sind alle drei Alkoxy-Reste mit Verbindungen der allgemeinen Formel I co-kondensierbar, so dass der Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel III im molaren Verhältnis 3 : 2 erfolgt. D.h. jeweils drei Moleküle der Verbindung II werden durch zwei Moleküle der Verbindung III ersetzt.

Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel III sind $Al(OCH_3)_3$,
 20 $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-n-C_3H_7)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$, $Al(O-n-C_4H_9)_3$, $Al(O-i-C_4H_9)_3$, $Al(O-s-C_4H_9)_3$, $B(O-n-C_4H_9)_3$, $B(O-t-C_4H_9)_3$, $B(O-n-C_3H_7)_3$, $B(O-i-C_3H_7)_3$, $B(OCH_3)_3$ und $B(OC_2H_5)_3$.

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II teilweise durch die oben genannten Aluminium- und Bor-Verbindungen ersetzt, so ist die Zugabe einer Base zur Durchführung der Kondensation ist nicht mehr erforderlich. Die oben genannten Aluminium- und Bor-Verbindungen übernehmen die Funktion des Kondensationskatalysators. Ein weiterer Vorteil dieser Variante liegt darin, dass nach beendeter Kondensation überschüssiger Kondensationskatalysator nicht mehr aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muss, da kein freier Kondensationskatalysator
 30 mehr vorliegt. Er ist vollständig in das anorganische Netzwerk eingebaut.

Durch den Einbau von Aluminium- und/oder Bor-Atomen in das anorganische Netzwerk wird die Härte und die chemische Resistenz des resultierenden Polykondensats erhöht.

- 5 In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind Verbindungen der allgemeinen Formel II ersetzt durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen der allgemeinen Formel IV.



10

Die Reste R'' sind gleich oder verschieden, M' bedeutet Silicium, Germanium, Titan oder Zirkonium und R'' stellt einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen dar. In der allgemeinen Formel IV sind alle vier Alkoxy-Reste mit Verbindungen der allgemeinen Formel I co-kondensierbar, so dass der Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel IV im mola-

15 ren Verhältnis 2 : 1 erfolgt. D.h. jeweils zwei Moleküle der Verbindung II werden durch ein Molekül der Verbindung IV ersetzt.

20

Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel IV sind $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(O-n-C_3H_7)_4$, $Si(O-i-C_3H_7)_4$, $Si(O-n-C_4H_9)_4$, $Si(O-i-C_4H_9)_4$, $Si(O-s-C_4H_9)_4$, $Ge(OCH_3)_4$, $Ge(OC_2H_5)_4$, $Ge(O-n-C_3H_7)_4$, $Ge(O-i-C_3H_7)_4$, $Ge(O-n-C_4H_9)_4$, $Ge(O-i-C_4H_9)_4$, $Ge(O-s-C_4H_9)_4$, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$, $Ti(O-i-C_4H_9)_4$, $Ti(O-s-C_4H_9)_4$, $Zr(OCH_3)_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(O-n-C_3H_7)_4$, $Zr(O-i-C_3H_7)_4$, $Zr(O-n-C_4H_9)_4$, $Zr(O-i-C_4H_9)_4$ und $Zr(O-s-C_4H_9)_4$.

25

30

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II teilweise durch die oben genannten Verbindungen des Titans und des Zirkoniums ersetzt, so bewirken diese Titan- bzw. Zirkonium-Verbindungen auch die Kondensation, und die Zugabe eines Katalysators, z.B. einer Base, ist nicht mehr erforderlich. Die oben genannten Titan- und Zirkonium-Verbindungen übernehmen also die Funktion eines Kondensationskatalysators. Ein weiterer Vorteil dieser Variante liegt darin, dass nach be-

endeter Kondensation überschüssiger Katalysator nicht mehr aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muss, da er vollständig in das anorganische Netzwerk eingebaut ist.

- 5 Durch den Einbau von Germanium- und/oder Titan- und/oder Zirkonium-Atomen in das anorganische Netzwerk wird zum einen, in Folge der höheren anorganischen Raumnetzichte, die Härte und die Abrasionsbeständigkeit des resultierenden Polykondensats gesteigert. Zum andern wird der Brechungsindex des resultierenden Polykondensats zu höheren Werten verschoben. Damit kann durch den
- 10 gezielten Einbau dieser Atome in das anorganische Netzwerk der Brechungsindex des resultierenden Materials gezielt eingestellt werden. Damit sind diese Materialien für den Einsatz in optischen Bauteilen hervorragend geeignet, denn in diesen ist die gezielte Einstellung des Brechungsindex, z.B. in der Lichtleitung für die Ein- und Auskoppelung, unbedingt erforderlich.

15

In weiteren Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind bis zu 90 Mol-% der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel V ersetzt.

20

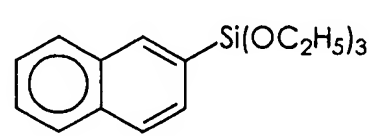
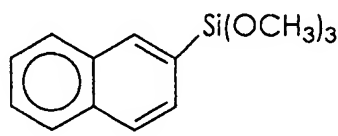
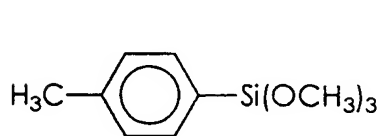
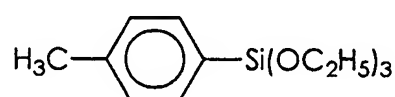
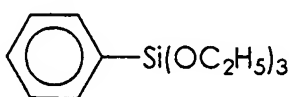
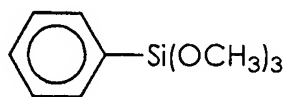


Die Reste R' sind gleich oder verschieden und bedeuten Methyl oder Ethyl. Der Rest R¹ ist ein organischer Rest mit folgender Bedeutung:

- R¹ = CF₃-(CF₂)_n-C₂H₄-, mit n = 0 bis 7,
- 25 = R²HN-(CH₂)₃-, mit R² = H, CH₃, C₂H₅ oder C₂H₄-NHR²,
- = H₂N-C₂H₄-NH-CH₂-C₆H₄-C₂H₄-,
- = substituiertes und unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen,
- = substituiertes und unsubstituiertes Phenyl, Toly und Naphthyl.

- 30 Der Ersatz von Verbindungen II durch Verbindungen der allgemeinen Formel V erfolgt im molaren Verhältnis 1 : 1. Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel V sind

- $\text{CF}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_6\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_7\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C-Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_6\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_7\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_7\text{C}_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_7\text{C}_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$,



- 10 Durch den Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel V kann der Brechungsindex und die optische Dämpfung der erfindungsgemäßen Polykondensate den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepasst werden. Alkylierte Komponenten z.B. bewirken bei 1310 nm und bei 1550 nm eine Verringerung des Brechungsindex bei
 15 gleichzeitiger Erhöhung der Dämpfung. Es wird vermutet, dass dafür C-H-Ober- und Kombinationsschwingungen des erfindungsgemäßen Polykondensats verantwortlich sind. Arylierte Komponenten bewirken eine Erhöhung des Brechungsindex (z.B. bei 1550 nm), ohne die Dämpfung des erfindungsgemäßen Materials signifikant zu erhöhen. Fluorierte Komponenten senken sowohl den Brechungsindex als auch die Dämpfung der erfindungsgemäßen Polykondensate.
 20

Weitere konkrete Ausgestaltungen von Verbindungen der allgemeinen Formel V sehen wie folgt aus.

- 25 $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{C-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{C-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_5\text{C}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

15

Werden diese Verbindungen als Ersatz für Verbindungen der allgemeinen Formel II eingesetzt, so bieten sie den großen Vorteil, dass sie als Base wirken und die Funktion des Kondensationskatalysators übernehmen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass überschüssige Base nach beendeter Kondensation nicht aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muss, da sie vollständig in das anorganische Netzwerk eingebaut ist.

20

In weiteren Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate trägt der Rest R^1 der allgemeinen Formel V -OH und/oder -SH und/oder -NH₂ Gruppen. Diese Reste verursachen zwar eine Erhöhung der Absorption im NIR, sie können aber nach der Polykondensation zur Koppelung mit anderen Bausteinen verwendet werden, wodurch die Absorption der resultierenden Materialien wieder verringert wird. Mit Hilfe der vorgenannten Reste können weitere Funktionalitäten in die resultierenden Polykondensate eingeführt werden. Auf diese Art und Weise ist eine chemische Modifizierung der erfindungsgemäßen Polykondensate möglich. So können z.B. Triacrylate über eine Michael-Addition an eine -CH₂-SH

30

Gruppe unter Bildung einer Thioether-Gruppe addiert werden. Weitere Beispiele einer chemischen Modifikation ist die Bildung von Urethan- bzw. Harnstoff-Derivaten durch Addition von Isocyanat-Verbindungen an $-\text{CH}_2\text{-OH}$ bzw. $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$ Gruppen der Polykondensate.

5

Bis zu 90 Mol-% der Verbindungen der allgemeinen Formel II können durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln III und/oder IV und/oder V ersetzt sein. In bevorzugten Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind nicht mehr als 80 Mol-% der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel III und/oder IV und/oder V ersetzt.

Weitere Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind dadurch erhältlich, dass dem Reaktionsmedium vor und/oder während und/oder nach der Kondensation organisch modifizierte, erfindungsgemäße Kieselsäurepolykondensate als Harz und/oder als Partikel zugesetzt werden. Dies bietet den Vorteil, verschiedene Eigenschaften verschiedener Harz- bzw. Harzpartikel-Systeme kombinieren zu können. Die Eigenschaften der resultierenden Polykondensate, wie z.B. Brechungsindex, thermischer Ausdehnungskoeffizient oder Polymerisationsschrumpf, können auf diese Weise den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepasst werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate erfolgt in einem einstufigen, wasserfreien Verfahren. Bei der Syntheseroute wird kein Wasser als Edukt eingesetzt. Dadurch wird eine eindeutige Reaktionsroute erzwungen und Nebenreaktionen werden unterdrückt. Durch die Gegenwart einer Base und durch eine erhöhte Reaktionstemperatur, z.B. bei 50 °C, wird eine kurze Reaktionszeit und eine nahezu stöchiometrische Umsetzung der Edukte erreicht.

Werden zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I und/oder II miteinander kondensiert, so werden durch die erfindungsgemäße Reaktionsführung

alle Edukte homogen in das erfindungsgemäße Kieselsäurepolykondensat ein-kondensiert. Durch diese homogene Kondensation ist es möglich, den Bre-chungsindex der resultierenden Kieselsäurepolykondensate gezielt und stufenwei-se einzustellen (Indextuning).

5

Die entstandene Kieselsäurepolykondensat/Alkohol-Mischung wird bei erhöhter Temperatur bis zum vollständigen Entzug der flüchtigen Bestandteile eingeeengt. Anhand der Gewichtsabnahme gemäß der stöchiometrischen Gleichung kann die Vollständigkeit der Reaktion verfolgt werden. Die Gesamtmasse des Ansatzes
10 nimmt exakt um die im Voraus berechnete Masse der flüchtigen Bestandteile ab. Die Analyse der entfernten flüchtigen Bestandteile bestätigt die Annahmen be-züglich der Stöchiometrie der Umsetzung.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate können entweder als solche
15 verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwen-dungszweck angepasste Additive enthalten, z.B. übliche Lackadditive, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufmittel und Pigmente.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Polykon-densate besonders lagerstabil sind. Auch bei längerer Lagerung bei Raumtem-
20 peratur (beobachtet über einen Zeitraum von 1 Jahr) vergelen sie nicht. Aus dem Stand der Technik bekannte Epoxid-Harze zeigen eine nur geringe Lagerstabilität. Schon nach kurzer Zeit nimmt die Zahl der Epoxy-Gruppen ab und die Viskosität dieser Harze steigt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sogar erfin-
25 dungsgemäße Polykondensate mit Epoxy-Gruppen die oben beschriebene, aus-gezeichnete Lagerstabilität zeigen. Mit den erfindungsgemäßen Polykondensaten sind also Epoxid-Harze mit ausgezeichneter Lagerstabilität zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate weisen keine oder nur eine
30 geringe Anzahl von SiOH-Gruppen auf. Sie sind UV-härtbar und sie sind im NIR durchlässig, wobei insbesondere die Durchlässigkeit bei Wellenlängen von 1310

- nm und 1550 nm für eine technische Anwendung in der optischen Datenverarbeitung von Bedeutung ist. Die Härtung, d.h. die Polymerisation der C=C-Doppelbindungen bzw. der Epoxy-Gruppen, erfolgt mit hinreichend geringem Schrumpf. Dadurch wird sogar bei hohen Schichtdicken eine Rissbildung vermieden. Es wird
- 5 angenommen, dass dafür das Fehlen von Si-OH-Gruppen und von flüchtigen Bestandteilen in den erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensaten verantwortlich ist. Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind außerdem in Schichtdicken bis zu 150 µm ohne Qualitätsverlust fotostrukturierbar. Diese Eigenschaften machen die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate für einen
- 10 Einsatz als Photoresists, als Negativresist, als Dielektrikum, als Licht leitendes, transparentes Material oder als fotostrukturierbaren, isolierenden Werkstoff für die Mikrosystemtechnik außerordentlich geeignet. Gerade in der Mikrosystemtechnik werden fotostrukturierbare Materialien benötigt, die eine hohe Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften wie Viskosität, Löslichkeit, Wassergehalt etc. erfordern.
- 15 Hierfür sind die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate bestens geeignet. Sie zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit aller Materialeigenschaften, wie z.B. des Brechungsindex (± 0.001), der optischen Dämpfung und der Verarbeitbarkeit in allen Prozess-Schritten der UV-Strukturierung.
- 20 Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind anorganisch abreagiert und zeigen während des thermischen Aushärtungsprozesses eine verminderte Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen, wie Wasser oder Alkohol, und sie sind damit gut prägbar.
- 25 Der Einsatz der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate ist nicht nur auf die vorgenannten Anwendungen beschränkt. Überall dort, wo organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate als kratzfeste Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate, als Kleb- und Dichtungsmassen oder bei der Herstellung von Formkörpern Verwendung finden, können die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate wegen ihrer ausgezeichneten Materialeigenschaften ein-
- 30 gesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate haften aus-

gezeichnet auf den unterschiedlichsten Substraten, wie z.B. auf Metallen, auf Glas oder auf oxidischen Oberflächen. Bei den Metallen sind insbesondere die Haftung auf Aluminium und auf Silicium zu nennen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate oder diese enthaltende Zusammensetzungen eignen sich damit bestens zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgussmassen, von Fasern, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen und von Einbettmaterialien. Spezielle Anwendungsgebiete sind z.B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotauchlackierung etc., der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen, die Herstellung von Formkörpern, z.B. durch Spritzguss, Formgießen oder Extrusion, und die Herstellung von Compositen, z.B.
- 10 mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.
- 15

- Nach der Polykondensation und vor der Weiterverarbeitung können dem Polykondensat zur Verdünnung Lösungsmittel zugesetzt werden. Die endgültige Härtung der erfindungsgemäßen Polykondensate erfolgt, gegebenenfalls nach
- 20 gabe geeigneter Initiatoren, thermisch oder fotochemisch, wobei diese Härtungsmechanismen auch parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge der Polymerisation bzw. Polyaddition die C=C-Doppelbindungen bzw. die Epoxy-Gruppen miteinander verknüpft, und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der
- 25 erfindungsgemäßen Polykondensate erfahren diese bei der Härtung nur eine geringe Volumenschrumpfung.

- Es ist auch möglich, dem erfindungsgemäßen Polykondensat vor der endgültigen Härtung, also z.B. vor der Polymerisation, weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen verläuft. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zu-
- 30

gesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch, Ring öffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spirosilane. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

10

Erfolgt die Härtung der erfindungsgemäßen Polykondensate fotochemisch, so werden diesen Photoinitiatoren zugesetzt und bei thermischer Härtung thermische Initiatoren. Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z.B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von z.B. 0.5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.

15

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiel hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Iso-propylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin etc. Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, so kann als Initiator z.B. Campherchinon eingesetzt werden.

20

25

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

30

Ist das erfindungsgemäße Polykondensat mit einem Lösungsmittel verdünnt, so lässt man dieses vorzugsweise vor der Härtung abtrocknen. Danach kann es, in Abhängigkeit von der Art des Initiators, thermisch oder fotochemisch in an sich

35

bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen der Härtungsmethoden möglich.

Erfolgt die Härtung des erfindungsgemäßen Polykondensats durch Bestrahlen, so kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härtung anzuschließen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härtung miteinzubeziehen.

- 10 Die Strukturierung der erfindungsgemäßen Polykondensate erfolgt fotochemisch, gegebenenfalls werden übliche Initiatoren zugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. die Irgacure®-Produkte der Firma CIBA oder die Cyracure®-Produkte der Firma Union-Carbide. Es können sowohl Polykondensate mit C=C-Doppelbindungen (radikalisch initiiert) als auch solche mit Epoxy-Gruppen (ionisch induziert) fotochemisch strukturiert werden.
- 15

Anhand von Ausführungsbeispielen werden die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate näher erläutert.

20 Beispiel 1 :

| | | | |
|---------------|-----|-------------------------------------|-------------------|
| <u>Edukte</u> | (1) | Diphenylsilandiol | 1 mol |
| | (2) | 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 1 mol |
| | (3) | Bariumhydroxidmonohydrat | 0.4 g (0.002 mol) |

Synthese

- 25 Die Komponente (1) wird vorgelegt. Dann wird (2) und zum Schluss (3) zugegeben. Die Mischung wird auf 80 °C erwärmt und unter Rückfluss-Kühlung stark gerührt. Nach 4 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Die resultierende Lösung wird bei 80 °C unter reduziertem Druck eingengt, zunächst 40 Minuten bei 670 mbar. Dann wird der Druck langsam, innerhalb von 20 Minuten, auf 400 mbar und anschließend stufenweise auf 6 mbar gesenkt und eine Stunde lang bei diesem Wert belassen. Anschließend wird bei 6 mbar, zur vollständigen Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Metha-
- 30

nol, die Temperatur für eine Stunde auf 90 °C erhöht.

Das resultierende Harz wird im Anschluss 0.2 µm druckfiltriert.

Optische Eigenschaften des resultierenden Harzes:

Das resultierende Harz zeigt im IR-Spektrum keine Si-OH-Gruppen.

5 Brechungsindex bei 25 °C = 1.5382.

Optische Dämpfung im NIR = 0.30 dB/cm bei 1310 nm

= 0.65 dB/cm bei 1550 nm.

Reproduktion des Experimentes

| | | | |
|----|---------------|---|-------------------|
| 10 | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 1 mol |
| | | (2) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 1 mol |
| | | (3) Bariumhydroxidmonohydrat | 0.4 g (0.002 mol) |

Die Synthese wird wie oben beschrieben durchgeführt.

Optische Eigenschaften des resultierenden Harzes:

Das resultierende Harz zeigt im IR-Spektrum keine Si-OH-Gruppen.

15 Brechungsindex bei 25 °C = 1.5382.

Optische Dämpfung im NIR = 0.30 dB/cm bei 1310 nm

= 0.65 dB/cm bei 1550 nm.

Die Viskosität dieser beiden Harze und vier weiterer (nach der gleichen Synthese)

20 liegt bei 5.2 ± 0.4 Pa•s.

Beispiel 2:

| | | | |
|----|---------------|---|---------------------|
| 25 | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 95.18 g (0.44 mol) |
| | | (2) 3.3.3-Trifluorpropyltrimethoxysilan | 48.02.g (0.22 mol) |
| | | (3) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 54.64 g (0.22 mol) |
| | | (4) Bariumhydroxidmonohydrat | 0.15 g (0.0008 mol) |

Synthese

Die Komponente (1) wird vorgelegt. Dann wird (3) und (2) und zum Schluss (4) zugegeben. Die Mischung wird auf 80 °C erwärmt und unter Rückfluss-Kühlung stark gerührt. Nach 4 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Die resultierende Lösung wird bei 80 °C unter reduzier-

- tem Druck eingeengt, zunächst 40 Minuten bei 670 mbar. Dann wird der Druck langsam, innerhalb von 20 Minuten, auf 400 mbar und anschließend stufenweise auf 6 mbar gesenkt und eine Stunde lang bei diesem Wert belassen. Anschließend wird bei 6 mbar, zur vollständigen Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Methanol, die Temperatur für eine Stunde auf 90 °C erhöht.

Optische Eigenschaften des resultierenden Harzes:

Das resultierende Harz zeigt im IR-Spektrum keine Si-OH-Gruppen.

Brechungsindex bei 25 °C = 1.5243.

Optische Dämpfung im NIR = 0.27 dB/cm bei 1310 nm

10 = 0.50 dB/cm bei 1550 nm.

Reproduktion des Experimentes

- Die Reproduktion der Synthese ergibt ein Harz mit identischem IR-Spektrum und einem Brechungsindex von 1.5245 bei 25 °C. Die optischen Dämpfungswerte des Harzes im NIR sind im Rahmen der Messgenauigkeit mit den oben genannten identisch.

Gemäß dem in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Syntheseweg wurden noch folgende Harze gefertigt.

20 Beispiel 3:

| | | | |
|---------------|-----|-------------------------------------|--------------------|
| <u>Edukte</u> | (1) | Diphenylsilandiol | 21.26 g (0.1 mol) |
| | (2) | 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 19.87 g (0.08 mol) |
| | (3) | 3-Aminopropyltrimethoxysilan | 3.58 g (0.02 mol) |

- Die Kondensation wird durch die 3-Aminopropyl-Gruppe der Komponente (3) katalysiert.

Beispiel 4:

| | | | |
|---------------|-----|-------------------------------------|---------------------|
| <u>Edukte</u> | (1) | Diphenylsilandiol | 21.63 g (0.1 mol) |
| | (2) | 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 20.68 g (0.084 mol) |
| 30 | (3) | Zr(OPr) ₄ | 2.62 g (0.008 mol) |

Die Kondensation wird durch die Komponente (3) katalysiert.

Beispiel 5:

| | | | |
|---|---------------|---|---------------------|
| 5 | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 95.18 g (0.44 mol) |
| | | (2) 3.3.3-Trifluorpropyltrimethoxysilan | 48.02 g (0.22 mol) |
| | | (3) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 54.64 g (0.22 mol) |
| | | (4) Bariumhydroxidmonohydrat | 0.15 g (0.0008 mol) |

Beispiel 6:

| | | | |
|----|---------------|---|---------------------|
| 10 | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 21.63 g (0.100 mol) |
| | | (2) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 15.90 g (0.064 mol) |
| | | (3) Al(O-s-Bu) ₃ | 5.91 g (0.024 mol) |

Die Kondensation wird durch die Komponente (3) katalysiert.

Beispiel 7:

| | | | |
|----|---------------|---|--------------------|
| 15 | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 1.77 g (0.008 mol) |
| | | (2) Tridecafluoro-1.1.2.2-tetra-hydrooctyl-triethoxysilan | 4.21 g (0.008 mol) |
| | | (3) Triethylamin | 3 Tropfen |

Die Kondensation wird durch die Komponente (3) katalysiert.

20 Beispiel 8:

| | | | |
|--|---------------|---|--------------------|
| | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 108.18 g (0.5 mol) |
| | | (2) 2-(3.4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan | 123.19 g (0.5 mol) |
| | | (3) Bariumhydroxidmonohydrat | 0.2 g (0.001 mol) |

Der theoretische Epoxid-Wert des Harzes, der tatsächlich unmittelbar nach der Herstellung, nach 30 Tagen und nach einem Jahr beträgt jeweils 2.4 mmol/g.

Beispiel 9:

| | | | |
|----|---------------|---|--------------------|
| 30 | <u>Edukte</u> | (1) Diphenylsilandiol | 108.18 g (0.5 mol) |
| | | (2) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 62.09 g (0.25 mol) |
| | | (3) 2-(3.4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan | 61.6 g (0.25 mol) |
| | | (4) Bariumhydroxidmonohydrat | 0.2 g (0.001 mol) |

Beispiel 10:

| | | | | |
|---|---------------|-----|--|----------------------|
| 5 | <u>Edukte</u> | (1) | Diphenylsilandiol | 21.63 g (0.1 mol) |
| | | (2) | 2-(3.4-Epooxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan | 12.32 g (0.05 mol) |
| | | (3) | Vinyltrimethoxysilan | 7.41 g (0.05 mol) |
| | | (4) | Bariumhydroxidmonohydrat | 0.038 g (0.0002 mol) |

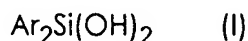
Beispiel 11:

| | | | | |
|----|---------------|-----|--|---------------------|
| 10 | <u>Edukte</u> | (1) | Diphenylsilandiol | 108.18 g (0.5 mol) |
| | | (2) | 2-(3.4-Epooxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan | 123.19 g (0.5 mol) |
| | | (3) | Ammoniumfluorid | 0.05 g (0.0013 mol) |

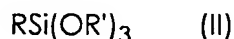
Der Wassergehalt aller Harze gemäß Beispiel 1 bis 11 liegt unter 0.01 % (= 100 ppm) und wird mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Alle beschriebenen Harze sind UV-strukturierbar, thermisch rissfrei nachhärtbar bei Temperaturen bis deutlich
 15 über 200 °C und in mehreren Schichten übereinander applizierbar. Die thermisch ausgehärteten Schichten zeigen nach Klimatests über 7 Tage keine Veränderung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Organisch modifiziertes, lagerstabiles, UV-härtbares, NIR-durchlässiges und in Schichtdicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbares Kieselsäurepolykondensat, erhältlich durch Kondensation von einem oder mehreren organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten,



mit einem oder mehreren organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II,



wobei die Kondensation ohne Zugabe von Wasser erfolgt,

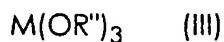
wobei das molare Verhältnis der Verbindungen I und II, bezogen auf die Monomeren, 1 : 1 beträgt,

wobei bis zu 90 Mol-% der Verbindung II ersetzt sein können durch eine oder mehrere cokondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums,

und wobei die Reste gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

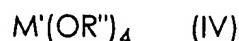
- Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe,
R = ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer C=C-Doppelbindung
R' = Methyl oder Ethyl.

2. Kieselsäurepolykondensat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel III,



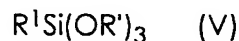
in der M Bor oder Aluminium bedeutet, R" einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen darstellt, und wobei das molare Verhältnis von ersetzter Verbindung II zu Verbindung III 3 : 2 beträgt.

3. Kieselensäurepolykondensat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



in der M' Silicium, Germanium, Titan oder Zirkonium bedeutet, R" einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen darstellt, und wobei das molare Verhältnis von ersetzter Verbindung II zu Verbindung IV 2 : 1 beträgt.

4. Kieselensäurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel V, wobei das molare Verhältnis von ersetzter Verbindung II zu Verbindung V 1 : 1 beträgt,



und wobei die Reste gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R' = Methyl oder Ethyl,

R¹ = CF₃-(CF₂)_n-C₂H₄-, mit n = 0 bis 7,

R²HN-(CH₂)₃-, mit R² = H, CH₃, C₂H₅ oder C₂H₄-NHR²,

H₂N-C₂H₄-NH-CH₂-C₆H₄-C₂H₄-,

substituiertes und unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen,

substituiertes und unsubstituiertes Phenyl, Toly und Naphthyl.

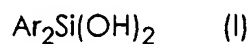
5. Kieselensäurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 80 Mol-% der Verbindung II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel III und/oder IV und/oder V.

6. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch erhältlich, dass als Kondensationskatalysator Triethylamin, NH_4F oder ein Erdalkalihydroxid verwendet wird.
7. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch erhältlich, dass Verbindungen der allgemeinen Formel III, IV (mit M' gleich Ti oder Zr) oder V (mit R^1 gleich $\text{R}^2\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-$ oder $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$) als Kondensationskatalysator wirken.
8. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Ar der allgemeinen Formel I einen substituierten aromatischen Rest bedeutet.
9. Kiesel säurepolykondensat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Ar der allgemeinen Formel I Phenyl, Naphthyl oder Styryl bedeutet.
10. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R der allgemeinen Formel II funktionelle Gruppen enthält.
11. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^1 der allgemeinen Formel V SH- und/ oder NR^*_2 -Gruppen enthält, mit R^* gleich Wasserstoff oder Alkyl.
12. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R der allgemeinen Formel II mindestens eine Acryl- und/oder Methacryl-Gruppe enthält.
13. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch erhältlich, dass dem Reaktionsmedium Polysiloxane zugesetzt werden, welche erhalten worden sind durch Umsetzung von organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I mit organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II.
14. Verwendung der organisch modifizierten Kiesel säurepolykondensate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als lagerstabile, UV-härtbare, NIR-

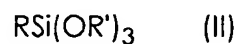
durchlässige und in Schichtdicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbare Materialien.

15. Verwendung nach Anspruch 14 als Negativresist.

16. Verfahren zur Herstellung der Kieselsäurepolykondensate nach Anspruch 1 durch Kondensation von einem oder mehreren organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten,



mit einem oder mehreren organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II,



in Anwesenheit einer Base,

wobei die Kondensation ohne Zugabe von Wasser erfolgt,

wobei das molare Verhältnis der Verbindungen I und II, bezogen auf die Monomeren, 1 : 1 beträgt,

wobei bis zu 90 Mol-% der Verbindung II ersetzt sein können durch eine oder mehrere cokondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums,

und wobei die Reste gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe,

R = ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer C=C-Doppelbindung

R' = Methyl oder Ethyl.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/01833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/06 C08G77/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 812 894 A (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 17 December 1997 (1997-12-17) claim 12; example 1 | 1-16 |
| A | DE 196 13 650 C (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 10 April 1997 (1997-04-10) claim 4; example 3 | 1-16 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

25/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01833

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 812894 | A | 17-12-1997 | DE 19623501 A | 18-12-1997 |
| DE 19613650 | C | 10-04-1997 | EP 0799832 A | 08-10-1997 |
| | | | US 5973176 A | 26-10-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/06 C08G77/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 812 894 A (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Anspruch 12; Beispiel 1 --- | 1-16 |
| A | DE 196 13 650 C (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 10. April 1997 (1997-04-10) Anspruch 4; Beispiel 3 ----- | 1-16 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01833

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| EP 812894 | A | 17-12-1997 | DE | 19623501 A | 18-12-1997 |
| DE 19613650 | C | 10-04-1997 | EP | 0799832 A | 08-10-1997 |
| | | | US | 5973176 A | 26-10-1999 |